

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра технологии переработки пластических масс

Балакин В.М.
Полищук Е.Ю.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания
для выполнения лабораторного практикума
студентами очной и заочной форм обучения
специализации 24100 «Химическая технология и биотехнология»

Екатеринбург
2009

Утверждена на заседании методической комиссии инженерно-экологического факультета «15» октября 2008 г., протокол №1

Рецензент: доцент, канд. хим. наук Таланкин В.С.

Редактор Е.Л. Михайлова
Оператор Г.И. Романова

Подписано в печать 07.09.09		Поз. 10
Плоская печать	Формат 60×84 1/16	Тираж 60 экз.
Заказ №	Печ. л. 1,16	Цена 4 руб. 00 коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ВОПРОСЫ КОЛЛОКВИУМОВ

1. Методы получения полимеров полимеризацией

1.1. Радикальная полимеризация

Классификация высокомолекулярных соединений. Общая характеристика полимеризации как способа получения синтетических полимеров. Исходные мономеры для полимеризации. Гомо- и сополимеризация. Цепной процесс. Активные центры и основные стадии полимеризации.

Свободнорадикальная полимеризация, ее отличие от ионной полимеризации. Способы инициирования радикальной полимеризации; термическое, радиационное, фотохимическое, химическое и окислительно-восстановительное инициирование. Химические инициаторы и ингибиторы радикальной полимеризации. Структура и механизм распада химических инициаторов, механизм действия ингибиторов. Механизм радикальной полимеризации, реакция роста, передачи и обрыва цепи. Кинетика радикальной полимеризации. Методы изучения кинетики. Технические способы проведения радикальной полимеризации (в массе, в эмульсии, суспензии, в растворе, в твердой фазе). Ответ иллюстрировать примерами. По теме коллоквиума выполняется экспериментальная работа 5.1 или 5.2.

1.2. Ионная полимеризация

Характеристика мономеров для ионной полимеризации. Отличие ионной полимеризации от радикальной.

Катионная, анионная и ионно-координационная полимеризация. Катализаторы, сокатализаторы, механизм, кинетика всех видов ионной полимеризации. Влияние типа катализатора на механизм анионной полимеризации. «Живые» полимеры. Особенности ионно-координационной полимеризации. Катализаторы Циглера-Натта. Стереорегулярные полимеры. Полимеризация циклических соединений и несопряженных диенов. Ответ иллюстрировать примерами. По теме коллоквиума выполняется работа 5.3.

1.3. Сополимеризация

Сополимеризация и ее основные закономерности. Механизм и кинетика сополимеризации. Константы сополимеризации.

Влияние величины констант сополимеризации на состав сополимеров. Методы определения констант сополимеризации. Статистические, блок- и привитые сополимеры. Способы получения и практическое значение сополимеризации. Привести примеры. По теме коллоквиума выполняется работа 5.4 или 5.5.

2. Получение полимеров методом поликонденсации

Характеристика поликонденсации как метода получения полимеров. Мономеры для поликонденсации. Типы реакций поликонденсации: гомо-, гетеро- и сополиконденсация. Влияние функциональности, строения мономеров на структуру полимеров. Механизм поликонденсации: стадии и сопутствующие процессы (химическая деструкция и циклизация). Равновесная и неравновесная поликонденсация. Кинетика поликонденсации. Влияние различных факторов (температуры, концентрации и соотношения мономеров, концентрации катализатора, содержания низкомолекулярных веществ и др.) на реакцию поликонденсации и молекулярную массу полимеров. Реакции деструкции и обменные реакции поликонденсации. Трехмерная поликонденсация. Особенности ее проведения. Получение фенолоформальдегидных и аминокформальдегидных олигомеров. Технические способы проведения поликонденсации (в расплаве, в растворе, на границе раздела двух фаз, в твердой фазе). Ответ иллюстрировать примерами. Выполнить работы 5.8 или 5.9, или 5.10.

3. Химические реакции полимеров и деструкция

3.1. Химические реакции полимеров

Особенности реакции полимеров в сравнении с реакциями низкомолекулярных соединений. Влияние полимерных эффектов на химические реакции полимеров. Классификация химических реакций ВМС. Полимераналогичные превращения. Характеристика и особенности проведения полимераналогичных превращений. Полнота превращений при модификации. Химические превращения полиолефинов, полистирола, поливинилхлорида, поливинилового спирта, полиакрилатов, полиамидов, полисахаридов. Макромолекулярные реакции. Реакции концевых групп, внутримолекулярные и межмолекулярные реакции. Реакции структурирования: отверждение и вулканизация. Структурирование феноло-, мочевиноформальдегидных олигомеров, ненасыщенных полиэфирных, эпоксидных и других смол. Привести примеры. По теме коллоквиума выполнить работу 5.6.

3.2. Деструкция полимеров

Понятие о деструкции полимеров. Виды деструкции: физико-химическая, химическая, биологическая. Характеристика и механизм термической, окислительной, механической и других видов деструкции. Старение и стабилизация полимеров. Антиоксиданты, свето- и другие стабилизаторы; их химическое строение, характеристика и механизм действия. Деструкция поликонденсационных полимеров (гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, фенолиз и др.). Роль данных процессов при получении поликонденсационных полимеров. Ответ иллюстрировать примерами. По теме выполняется работа 5.7.

4. Рекомендуемая литература

1. Стрепихеев А.А., Дерэвицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. 440 с.
2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб: СПбЛТА. 1999. 627 с.
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992. 512с.
4. Оудион Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
5. Энциклопедия полимеров: В 3 т. М.: Сов. энцикл., 1972 Т.1.: с. 1224; 1974. Т. 2. С. 1032; 1977. Т.3: С 1152.
6. Лосев И.И., Тростянская В.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. 616 с.
7. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: «КолосС», 2007. 367 с.
8. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
9. Семчиков В.Д., Жильцов С.Ф., Катаева В.Н. Введение в химию полимеров.: учеб. пособие для пед. вузов. М.: Высш. шк., 1988. 151 с.
10. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Изд. центр «Академия», 2003. 367 с.
11. Макаров В.Г. Промышленные термопласты. М.: АНО «Изд-во «Химия»; Изд-во «КолосС», 2003. 204 с.
12. Макаров В.Г. Промышленные реактопласты и смолы. М.: Химия, 2006. 208 с.
13. Крыжановский В.Г., Пниматченко Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: учеб.- справ. пособие. СПб: Профессия, 2007. 240 с.
14. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений. М.: КолосС, 2008. 395 с.
15. Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 2004. 600 с.

5. Методики экспериментальных работ

5.1. Получение полиметилметакрилата методом эмульсионной полимеризации

Реактивы: метилметакрилат	15 г;
вода дистиллированная	50 г;
персульфат аммония	0,25 г;
соляная кислота (плотность 1,19 г/см ³)	10-15 мл.

Приборы: трехгорлая колба снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником и термометром; водяная баня; воронка Бюхнера с колбой Бунзена.

Ход работы. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с глицириновым затвором, обратным холодильником и термометром, загружают указанное количество персульфата аммония и растворяют в воде при работающей мешалке. После растворения персульфата аммония в воде в колбу загружают метилметакрилат и нагревают колбу на водяной бане при температуре 80°C. В холодильник должна поступать вода. Через 10-15 мин после начала нагревания содержимое колбы приобретает молочно-белый цвет.

Реакция полимеризации при указанной температуре 80°C продолжается 2 – 2,5 ч. По истечении этого времени в колбу с эмульсией добавляют 10-15 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и при нагревании перемешивают до коагуляции полимера и расслоения смеси (в течение 15 мин). Осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера и быстро промывают водой до нейтральной реакции промывных вод (проба с индикаторной бумагой).

Промытый продукт, представляющий белый мелкий порошок, переносится из воронки в фарфоровую чашку и высушивается на воздухе.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных продуктов и полимера (химическая формула, температура плавления, температура кипения, показатель преломления и др.) по справочным данным.
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход продукта.
4. Указать области применения полиметилметакрилата.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Метилметакрилат – горячий, легко воспламеняющийся продукт с очень низкой температурой вспышки (10°C), поэтому при работе с ним необходимо тщательно соблюдать правила противопожарной безопасности.

В рабочем помещении обеспечивается хорошая вентиляция, не должно быть открытого пламени и искрящегося оборудования, так как с воздухом метилметакрилат образует взрывчатые смеси. Взрывоопасная концентрация его в воздухе составляет 4,99 – 12,5 объемн. %.

Пары метилметакрилата менее токсичны, чем этилацетат, и более токсичны, чем ацетон. Первый признак острого отравления – угнетенное состояние, после чего наступает нарушение дыхания, раздражение слизистой оболочки глаз.

Местное действие жидкого мономера на кожу оказывает временное слабое раздражение.

5.2. Получение поливинилацетата лаковым методом полимеризации (в среде этилацетата)

Реактивы: винилацетат	30 г
(плотность $0,932\text{ г/см}^3$)	
этилацетат	20 г
перекись лаурила	0,25-0,3 г.

Приборы: трехгорлая колба снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником и термометром;
водяная баня;
колба емкостью 100 мл;
рефрактометр.

Ход работы. Во взвешенную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают смесь из указанных веществ, пускают в ход мешалку, включают холодильник и нагревают при температуре 75°C в течение 2-3 ч. До получения сиропообразного раствора. Течение реакции контролируется по изменению вязкости и коэффициента рефракции раствора.

Первое измерение коэффициента рефракции берется сразу после загрузки исходных компонентов, последующие через каждые 30 мин от начала опыта. Строится график зависимости коэффициента рефракции от времени. В данной работе синтез поливинилацетата заканчивают, когда коэффициент рефракции будет равен 1,43.

Примечание. Продукт применяется в качестве лака для покрытий и пропитки, а также для изготовления поливинилового спирта.

Для приготовления поливинилового спирта берут навеску в пределах 13-15 г полученного поливинилацетата и растворяют в спирте до получения 30%-ного раствора. Плотность спирта – $0,78\text{ г/см}^3$.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных продуктов и полимера (химическая формула, температура плавления, температура кипения, показатель преломления и др.) по справочным данным.
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход продукта.
4. Указать области применения поливинилацетата
5. Приготовить 30%-ный спиртовой раствор поливинилацетата для получения поливинилового спирта.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Винилацетат (виниловый эфир уксусной кислоты, уксусно-виниловый эфир) представляет собой бесцветную жидкость легче воды с температурой кипения 73°C. Он обладает наркотическим общетоксическим действием, а также резко раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При концентрации в воздухе порядка 0,01 мг/л уже через минуту человек ощущает слабый запах, к которому при концентрации винилацетата 0,1 мг/л присоединяются явления раздражения в горле, легкий кашель. Пары винилацетата могут вызвать химический ожог роговой оболочки глаз при концентрации в воздухе 4 мг/л. Непосредственное попадание на кожу вызывает сильное раздражение и даже ее омертвление. Предельно допустимая концентрация – 0,0002 мг/л.

Меры предупреждения: герметизация приборов, работа в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Отходы, содержащие винилацетат, сливать только в банки для слива. **Слив в канализацию запрещается!**

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты, уксусно-этиловый эфир) – бесцветная жидкость с температурой воспламенения ниже 0°C. Применяется как растворитель. Оказывает на организм наркотическое действие. Пары умеренно раздражают слизистые оболочки носа, глаз, горла, трахеи. При действии на кожу вызывает дерматиты и экземы. Предельно допустимая концентрация – 0,2 мг/л.

Меры предупреждения: герметизация приборов, вентиляция помещения.

5.3. Синтез поливинил-Н-бутилового эфира

Исходные материалы: винил-н-бутиловый эфир – 25 мл (20 г);

раствор хлорного железа в бутиловом спирте (0,3%-ный)

Ход работы. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником и термометром, помещают 25 мл (20 г) винил-н-бутилового эфира и нагревают на водяной бане до 60°C.

Затем колбу приливают при перемешивании 0,5 мл катализатора (0,3% раствора хлорного железа в бутиловом спирте). Приливать **осторожно, по каплям пипеткой**.

Температура реакционной смеси не должна превышать 80°C. Через час после первой загрузки катализатора приливают еще 0,5 мл катализатора и повышают температуру до 90°C, при температуре 90°C продолжают нагревать в течение часа, через час приливают еще 0,5 мл катализатора и продолжают нагревать при температуре 90°C до получения вязкой массы. Конец реакции определяют по коэффициенту рефракции (1,450).

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных продуктов и полимера (химическая формула, температура кипения, показатель преломления и др.) по справочным данным.
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход продукта.
4. Определить коэффициент рефракции.
5. Указать области применения полимера.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РЕФРАКЦИИ

Исследуемый раствор помещается в приборе между двумя призмами, изготовленными из оптического стекла с показателем преломления большим, чем у испытуемых растворов.

Лучи дневного или искусственного света при помощи зеркала направляются в окно измерительной призмы (при исследовании прозрачных растворов).

При наблюдении в зрительную трубу, расположенную за измерительной призмой, при установке оптической оси трубы в области крайних пучков, прошедших исследуемый раствор, поле зрения оказывается разделенным на две части – освещенную и темную, причем положение линии раздела между освещенной и темной частями поля зрения находится в зависимости от показателя преломления испытуемого раствора.

Прибор имеет две шкалы, расположенные концентрично. Одна из них отградуирована по показателям преломления, а другая в % сахара, содержащегося в водном растворе.

ПРОВЕРКА И УСТАНОВКА НА НУЛЬ

Перед началом работы проверяют нулевую точку прибора по дистиллированной воде: три-пять капель дистиллированной воды наносят между двумя половинками камеры и устанавливают окуляр так, чтобы ясно была видна не только шкала, но и визирная линия.

Рукоятку окуляра перемещают по шкале до тех пор, пока визирная линия не станет на линию раздела светлой и темной частей поля.

При правильной установке прибора на нуль линия раздела при 20°C должна пройти нулевое деление шкалы процентов сухих веществ и деление 1,333 шкалы коэффициента преломления. Когда проверка прибора закончена, поднимают верхнюю половину камеры, вытирают обе половинки досуха и наносят 3-5 капель исследуемого раствора. Зеркалом направляют свет в одно из окон камеры.

Свет нужно направлять в одно окно, при этом другое должно быть обязательно закрыто. После нанесения капель раствора верхнюю половинку камеры опускают, левой рукой при помощи головки компенсатора устанавливают линию раздела на резкость, правой передвигают рукоятку окуляра до совпадения визирной линии с линией раздела (граница светотени). Положение линии раздела на шкале определяют результат отсчета. После измерения жидкость из призмы необходимо удалить, очистить призмы ватой, увлажненной растворителем, и протереть их досуха.

5.4. Получение сополимера акрилонитрила с винилацетатом в растворе

Реактивы: нитрил акриловой кислоты	10 г
винилацетат	15 г
динитрил азобисизомасляной кислоты	0,05 г;
диметилформамид	100 г;
раствор NaOH (10%-ный)	10 мл.

Приборы: трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником и термометром;
водяная и глицериновая баня;
контактный термометр с реле;
электроплитка;
пробирки на 10-15 мл – 2 шт;
стакан вместимостью 100 мл;
чашка Петри;
бюкс объемом 20 мл – 2 шт;
тепловентилятор.

Ход работы. В бюксах взвешивают последовательно инициатор. Акрилонитрил и винилацетат, помещают их в стакан и перешивают содержимое до полного растворения инициатора. В колбу прибора вливают диметилформамид к приготовленную смесь мономеров с инициатором. Раствор при перемешивании нагревают в течение 1,5 – 2 ч на водяной или глицериновой бане при 60-70°C до образования вязкого сиропа.

Полученный раствор сополимера используется для изготовления пленки. Тщательно промытую, высушенную и протертую чашку Петри ус-

танавливают на горизонтальную поверхность в вытяжном шкафу и наливают в нее раствор сополимера слоем толщиной 4-5 мм. Растворитель испаряют до образования пленки, затем чашку Петри помещают в термошкаф и выдерживают при 60°C до образования прочной пленки, которую после охлаждения аккуратно снимают с подложки. Оставшийся от полива раствор сополимера в диметилформамиде и изготовленную из сополимера пленку подвергают качественному анализу на наличие в сополимере фрагментов полиакрилонитрила. Для этого в одну пробирку наливают 1 мл раствора сополимера в диметилформамиде, в другую помещают 2-3 кусочка пленки сополимера размером 0,5 x 2,0 см. В обе пробирки добавляют 5-10 мл 10% раствора едкого натра; содержимое пробирок нагревается на горячей водяной или масляной бане. При наличии в сополимере фрагментов полиакрилонитрила раствор в пробирке 1 и образец в пробирке 2 приобретают красно-коричневый цвет.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных продуктов и полимера (химическая формула, температура плавления, температура кипения, показатель преломления и др.) по справочным данным.
2. Описать химизм процесса.
3. Указать области применения полимеров и сополимеров винилацетата и акрилонитрила.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты) - при нормальных условиях жидкость (плотность 0,806 г/см³) с запахом пиридина в разбавленном растворе. Обладает такими свойствами, как легкая воспламеняемость, неустойчивость в присутствии пероксидов и токсичность. Максимально допустимая концентрация паров акрилонитрила в атмосфере рабочих помещений, не вызывающая вредного воздействия на организм, – 0,02%. С воздухом акрилонитрил образует взрывчатые смеси – 3,05, верхний – 17,5 объемн. %.

5.5. Получение сополимера стирола с метакриловой кислотой

Реактивы: стирол – 0,1 моль (11,5 мл);

метакриловая кислота – 0,05 моля (4,2 мл);

диоксан, диметилформамид – 50 мл;

петролейный эфир – 100 мл;

азобисизобутиронитрил – 0,07355 г;

КОН (спиртовой раствор) – 0,1 н.

Приборы: термостат типа Т-16 (или глицериновая баня с контактным термометром и реле);

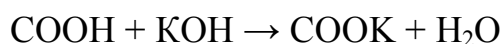
бюкс, 2 пробирки с пришлифованными пробками;
стаканы химические на 100 см³ – 2 шт;
чашки Петри – 2 шт;
стеклянные палочки – 2 шт.;
воронка – 1 шт.;
колбы конические на 250 см³ – 2 шт.

Ход работы. В бюксе взвешивают инициатор, затем приливают стирол и метакриловую кислоту (смесь стирола и метакриловой кислоты готовится объемом 15 см³ в мольном соотношении 2:1, а инициатор – азобисизобутиронитрил берется в количестве 0,5 % (мас.) от суммы мономеров).

После растворения инициатора в две пробирки с пробками разливают по 5-7 см³ смеси без растворителя. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и обе пробирки с закрытыми пробками помещают в глицериновую баню, нагретую до 60-70°C. Сополимеризацию проводят до сиропообразного состояния реакционной смеси, после чего пробирки охлаждают водой до комнатной температуры и содержимое медленно при перемешивании выливают в стакан с осадителем (100 см³). В качестве осадителя используют петролейный эфир. Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают чистым осадителем и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при 30-40°C.

Определение содержания карбоксильных групп в сополимере

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп со щелочью:



В зависимости от растворимости полимера и применяемого растворителя используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять ацетон, диоксан, смесь ацетона и диоксана, диметилформамид и др.

Две навески исследуемого полимера (0,1 – 0,2 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбы, приливают 20-30 см³ растворителя и после растворения оттитровывают 0,1 н раствором КОН (спиртовым) в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Рассчитывают содержание карбоксильных групп (X) в сополимере. Из анализа результатов двух проб принимают среднее значение.

Содержание карбоксильных групп (в %) определяют по формуле:

$$X = (Y \cdot 0,0045 \cdot 100) / P,$$

где Y – объем 0,1 н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера, см³;

K – поправочный коэффициент 0,1 н спиртового раствора КОН;

0,0045 – количество COOH-групп, соответствующее 1 см³ точно 0,1 н раствора КОН;

P – навеска вещества, г.

Обработка результатов. Состав сополимера в массовых % по содержанию функциональных групп рассчитывают по формуле:

$$X_1 = X \cdot A_1 / A_{\text{ф.г.}}$$

где X_1 – содержание мономера M_1 в сополимере, % (мас.);

A_1 – молекулярная масса мономера M_1 ;

$A_{\text{ф.г.}}$ – молекулярная масса функциональной группы;

X – содержание функциональных групп.

Содержание мономера M_2 в сополимере равно:

$$X_2 = 100 - X_1.$$

ЗАДАНИЕ

1. Проанализировать и объяснить состав сополимера.
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход полимера.
4. Указать области применения полимеров и сополимеров стирола.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Стирол – горючий углеводород, требующий соблюдения всех мер предосторожности при работе с легко воспламеняющимися жидкостями. Образует взрывоопасные смеси с воздухом при концентрации 1,1 – 1,6 (объемн. %). Пары стирола умеренно токсичны. Раздражение слизистых оболочек глаз и носа ощущается при концентрации стирола 6,0 – 6,3 мг/л. Максимально допустимая концентрация паров стирола – 2 мг/л при действии на организм человека в течение 8 ч.

Двухкратное попадание или продолжительное воздействие стирола на кожу вызывает ее раздражение. Попадание вовнутрь опасно, в таком случае необходимо принимать рвотное средство.

Метакриловая кислота – жидкость с запахом, напоминающим уксусную кислоту. При всех возможных путях введения в организм оказывает местное прижигающее действие. Попадание на кожу и в глаза вызывает воспалительные процессы, которые обратимы. Восстановление наблюдается через 14-20 дней. При концентрации метакриловой кислоты 0,05 мг/л и кратком воздействии никаких изменений в общем состоянии человека не наблюдается.

Предельно допустимая концентрация – 0,01 мг/л.

5.6. Получение поливинилового спирта омылением поливинилацетата (щелочной способ)

Реактивы: спиртовой раствор поливинилацетата 30% – 50 г;
раствор щелочи спиртовой (11,25 г КОН в 100 мл спирта
или 9 г едкого натра в 100 мл спирта) – 100 мл;
ацетон – 500 мл.

Оборудование: трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметичным затвором;
воронка Бюхнера;
капельная воронка.

Ход работы. В трехгорлую колбу заливают 100 мл спиртового раствора щелочи, устанавливают мешалку и при комнатной температуре и энергичном перемешивании приливают по каплям из капельной воронки 50 г спиртового раствора поливинилацетата. По мере омыления поливинилацетата поливиниловый спирт осаждается из раствора. Продолжительность реакции – 2-3 ч. Порошкообразный осадок поливинилового спирта отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают многократно ацетоном до нейтральной реакции и высушивают на воздухе.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных и конечных продуктов (химическую формулу, температуру стеклования, текучести, кипения, показатель преломления для растворителя).
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход продукта.
4. Указать области применения поливинилового спирта.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При работе со щелочью будьте предельно осторожны. При попадании растворов крепких щелочей в глаза необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды, а затем нейтрализовать оставшуюся щелочь слабым раствором уксусной или лимонной кислоты.

Недопустимо засасывать едкие щелочи в пипетку ртом, т.к. при этом возможны химические ожоги полости рта или отравления. Работы с концентрированными едкими щелочами необходимо проводить в резиновых перчатках и защитных очках. Работать следует в халате.

При пиролизе едких щелочей необходимо пролитую щелочь засыпать песком, мокрый песок удалить и остатки смыть водой.

5.5. Деполимеризации полиметилметакрилата

Исходные материалы: отходы полиметилметакрилата (стружа, опилки и т.п.) – 50 г;
натрий углекислый – 10 %-ный раствор;
кальций хлористый прокаленный;
гидрохинон;
спирт этиловый;
титрованный спиртовый раствор;
КОН 0,1 н;
фенолфталеин.

Оборудование: колба Вюрца емкостью 1 л, холодильник Либиха, дефлегматор, аллонж, колбы конические на 0,1-0,2 л, делительная воронка на 250 мл, бюретка, пипетка, электрическая плитка.

Ход работы. В колбу Вюрца загружают отходы оргстекла (полиметилметакрилата), присоединяют прямой холодильник и аллонж. Для сбора деполимера ставят сухую тарированную коническую колбу. Устанавливают термометр и постепенно нагревают колбу Вюрца на воздушной бане. При температуре 280-350°C происходит деполимеризация полиметилметакрилата, образовавшийся мономер, окрашенный продуктами разложения, отгоняется из колбы и конденсируется в холодильнике, стекает в приемник. Обычно отгонка мономера начинается раньше указанной температуры, что происходит за счет содержащегося в полимере некоторого количества мономера. Температура в парах во время процесса деполимеризации колеблется в пределах 160-240°C в зависимости от интенсивности нагревания и чистоты отходов. От чистоты отходов зависит также и цвет деполимера. По окончании процесса деполимеризации, когда полимер перестанет отгоняться, прекращают нагревание, приемную склянку с деполимером взвешивают и определяют выход мономера – сырца.

ОЧИСТКА ДЕПОЛИМЕРА

Полученный продукт деполимеризации бывает обычно окрашен в цвета от желтого до коричневого вследствие содержания в нем продуктов разложения и имеет кислую реакцию. Очистка производится промывкой деполимера содовым раствором, водой и последующей перегонкой.

В мономере – сырце определяется кислотное число, по кислотному числу высчитывается количество соды, необходимое для нейтрализации мономера, и берется избыток ее в 10%, затем готовится 10%-ный водный раствор соды, и деполимер промывается при встряхивании в делительной воронке. После промывки содовым раствором деполимер промывается несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (проба на индикаторную бумагу), высушивается хлористым кальцием

и перегоняется с дефлегматором. При перегонке необходимо добавить в колу немного гидрохинона. Отбирается фракция, кипящая между 95-101°C.

Очищенный мономер взвешивается, определяется выход чистого продукта по отношению к весу взятых отходов. Определяется плотность мономера, коэффициент рефракции, количество свободной метакриловой кислоты и процентное содержание эфира.

Полученный метакрилат может применяться для дальнейшей работы в качестве исходного продукта для полимеризации (блочным, эмульсионным, лаковым, гранульным методом) и для получения сополимера.

Расчет соды по кислотному числу:

$$V_{Na_2CO_3} = \frac{K.Ч. \cdot 53 \cdot P}{56 \cdot 10} + 10\% \text{ от } V_{Na_2CO_3},$$

где P – общий вес мономера;

K.Ч. – кислотное число.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

В коническую колбу емкостью 100-150 мл вводят 15 мл нейтрализованного спирта и колбу со спиртом взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Затем туда же отвешивают 2 г деполимеризата (пипеткой взять 2 мл деполимеризата и определить точный вес). По растворении добавляют 3-4 капли фенолфталеина и титруют содержимое в колбе 0,1 н. спиртовым раствором едкого калия до появления слабо-розового окрашивания.

Кислотное число вычисляется по формуле

$$K.Ч. = \frac{AT \cdot 1000}{P},$$

где A – число мл 0,1 н. раствора едкого калия, пошедшее на титрование;

T – титр щелочи;

P – навеска деполимеризата, г.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходного продукта (химическая формула, температура текучести) и мономера.
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход мономер.
4. Определить коэффициент рефракции полученного мономера.

5.5. Получение полиэфира из фталевого ангидрида и этиленгликоля

Реактивы: фталевый ангидрид – 0,1 моля (14,8 г);

этиленгликоль – 0,1 моля (6,4 г);

фенолфталеин;

спирто-бензольная смесь (1:1)

спиртовой раствор КОН 0,1 н;
спиртовой раствор КОН 0,5 н;
раствор серной кислоты 0,5 н.

Оборудование: фарфоровый стакан емкостью 250 мл;
стеклянная воронка;
термометр;
штатив;
электроплитка с асбестовой сеткой;
колбы конические емкостью 100 мл, 250 мл;
обратный холодильник;
2 бюретки; пипетка емкостью на 50 мл.

Ход работы. Во взвешенный фарфоровый стакан емкостью 250 мл помещают фталевый ангидрид и этиленгликоль. Стакан плотно прикрывают воронкой. Температуру реакционной смеси измеряют термометром, опущенным в стакан и закрепленным на штативе. Нагревание ведут на электрической плитке, закрытой слоем асбеста. Смесь нагревают до 130°C (необходимо избегать повышения температуры в начале реакции выше 130 °C, т.к. при этом увеличиваются потери фталевого ангидрида). Фталевый ангидрид во время реакции возгоняется в виде белых кристаллов, которые конденсируются на холодных частях стакана. Через 1 – 1,5 ч смесь делается совершенно однородной и превращается в клейкий некристаллизующийся сироп. После этого температуру смеси повышают постепенно до 100 °C и поддерживают на этом уровне до конца реакции, т.е. приблизительно в течение 4 ч. Сиропообразная масса по мере дальнейшего нагревания начинает постепенно превращаться в вязкую смолу, которая при охлаждении отвердевает. Конец реакции определяют по кислотному числу.

Первую пробу на кислотное число берут через 1 ч от начала нагревания смеси. Последующие пробы берут через каждый час.

Пробу на число омыления отбирают от готовой смолы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

В коническую колбу емкостью 100 мл, предварительно взвешенную на аналитических весах, берется навеска испытуемой реакционной смеси 0,2 – 0,3 г; растворяется в 20 – 30 мл спирто-бензольной смеси (1:1). По растворении добавляется 3-4 капли фенолфталеина и титруется 0,1 н спиртовым раствором КОН до появления розовой окраски. Кислотное число вычисляется по формуле

$$\text{К.Ч.} = (\text{Н Т} \cdot 1000)/a,$$

где Н – количество мл щелочи, израсходованных на титрование пробы;

Т – титр щелочи;

а – навеска смолы, г.

Титр щелочи вычисляют по формуле

$$T = (Г\text{-экв КОН} \cdot K \cdot N)/1000,$$

где K – поправочный коэффициент щелочи для приведения ее к точно 0,1 н раствору;

N – нормальность щелочи.

Молекулярная масса КОН – 56.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ

В коническую колбу емкостью 250 мл берется навеска смолы 0,5 – 1,0 г, взвешенная на аналитических весах, растворяется в 20 мл нейтральной спирто-бензольной смеси, туда же приливается 40 мл спиртовой 0,5 н щелочи КОН и кипятится с обратным холодильником 3 ч на водяной бане. Затем содержимое колбы охлаждается и избыток щелочи оттитровывается 0,5 н раствором серной кислоты (индикатор – фенолфталеин).

Число омыления определяется по формуле

$$\text{Ч.О.} = (28 \cdot N)/a,$$

где N – число мл щелочи, пошедших на омыление;

28 – число мг КОН в 1 мл раствора;

a – навеска смолы, г.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных продуктов (химическую формулу, температуру плавления, температуру кипения, показатель преломления) и полимера.
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход смолы.
4. Начертить зависимость кислотного числа от времени.
5. Указать области использования полиэфира.

5.6. Получение полиэфира из фталевого ангидрида и диэтиленгликоля

Реактивы: фталевый ангидрид – 0,1 моля (14,8 г);

диэтиленгликоль – 0,1 моля (10,6 г);

спирто-бензольная смесь;

фенолфталеин;

спиртовой раствор КОН 0,1 н;

спиртовой раствор КОН 0,5 н;

раствор серной кислоты 0,5 н.

Оборудование: фарфоровый стакан емкостью 250 мл;

стеклянная воронка;

термометр;

штатив;

электроплитка с асбестовой сеткой;

колбы конические емкостью 100 мл, 250 мл;
обратный холодильник;
2 бюретки; пипетка емкостью на 50 мл.

Ход работы. Во взвешенный фарфоровый стакан емкостью 250 мл помещают фталевый ангидрид и диэтиленгликоль. Стакан плотно прикрывают воронкой. Температуру реакционной смеси измеряют термометром, опущенным в стакан и закрепленным на штативе. Нагревание ведут на электрической плитке, закрытой слоем асбеста. Смесь нагревают до 130°C (необходимо избегать повышения температуры в начале реакции выше 130°C, т.к. при этом увеличиваются потери фталевого ангидрида). Фталевый ангидрид во время реакции возгоняется в виде белых кристаллов, которые конденсируются на холодных частях стакана. Через 1-1,5 ч смесь делается совершенно однородной и превращается в клейкий некристаллизующийся сироп. После этого температуру смеси повышают постепенно до 180°C и поддерживают на этом уровне до конца реакции, т.е. приблизительно в течение 4 ч. Сиропообразная масса по мере дальнейшего нагревания начинает постепенно превращаться в вязкую смолу, которая при охлаждении отвердевает. Конец реакции определяют по кислотному числу.

Первую пробу на кислотное число берут через час от начала нагревания смеси. Последующие пробы берут через каждый час.

Пробу на число омыления отбирают от готовой смолы.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных веществ и полимера (химическую формулу, температуру плавления, кипения, показатель преломления) и др.
2. Описать химизм процесса
3. Определить кислотное число проб, построить график изменения кислотных чисел по времени.
4. Определить число омыления продукта.
5. Определить выход полученного продукта.
6. Указать области применения полиэфиров.

5.7. Поликонденсация фталевого ангидрида с глицерином

Реактивы: фталевый ангидрид – 16,5 г;
глицерин безводный – 10,0 г;
спирто-бензольная смесь (1:1);
фенолфталеин;
спиртовой раствор КОН 0,1 н;
спиртовой раствор КОН 0,5 н;
раствор серной кислоты 0,5 н.

Оборудование: фарфоровый стакан емкостью 250 мл;

стеклянная воронка;
термометр;
штатив;
электроплитка с асбестовой сеткой;
колбы конические емкостью 100 мл, 250 мл;
обратный холодильник;
2 бюретки; пипетка емкостью на 50 мл;
водяная баня.

Ход работы. Во взвешенный фарфоровый стакан емкостью 250 мл помещают фталевый ангидрид и глицерин. Стакан плотно прикрывают воронкой. Температуру реакционной смеси измеряют термометром, опущенным в стакан и закрепленным на штативе. Нагревание ведут на электрической плитке, закрытой слоем асбеста. Смесь нагревают до 180°C при периодическом перемешивании для возвращения возгона фталевого ангидрида в реакционную смесь. Указанную температуру поддерживают 1,5 – 2 ч.

По мере нагревания неоднородная вначале смесь начинает постепенно превращаться в однородную массу, а через 1,5 – 2 ч от начала нагревания продукт приобретает вид густого некристаллизующегося сиропа, вязкого даже в холодном состоянии. Затем температуру повышают до 200°C и нагревание продолжают до образования стеклообразной смолы, трудно растворимой в ацетоне.

В процессе синтеза полиэфира отбирают пробы реакционной смеси, в которых определяют кислотное число. Первую пробу отбирают через час от начала нагревания, последующие – через каждый час, фталевый ангидрид возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках стакана. Перед отбором пробы его очищают в реакционный стакан и тщательно перемешивают реакционную смесь. Конец реакции определяют по кислотному числу.

Пробу на число омыления отбирают от готовой смолы.

ЗАДАНИЕ

1. Дать характеристику исходных продуктов и полимера (химическую формулу, температуру плавления, кипения, показатель преломления и др.).
2. Описать химизм процесса.
3. Определить выход продукта.
4. Построить кривую изменения кислотных чисел от времени.
5. Определить число омыления продукта.
6. Указать области применения полиэфиров.